

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 387 691
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 90104402.4

91

Int. Cl.⁵: C08F 10/00, C08F 4/642

22

Anmeldetag: 08.03.90

30

Priorität: 11.03.89 DE 3907964

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.09.90 Patentblatt 90/38

84

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

71

Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

72

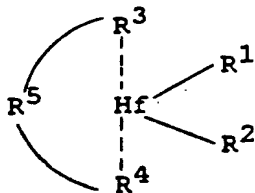
Erfinder: Winter, Andreas, Dr.
Gundelhardtstrasse 2
D-6233 Kelkheim/Taunus(DE)
Erfinder: Rohmann, Jürgen, Dr.
Die Ritterwiesen 10
D-6237 Liederbach(DE)
Erfinder: Antberg, Martin, Dr.
Sachsenring 10
D-6238 Hofheim am Taunus(DE)
Erfinder: Dolle, Volker, Dr.
Hattersheimer Strasse 15
D-6233 Kelkheim/Taunus(DE)
Erfinder: Spaleck, Walter, Dr.
Sulzbacher Strasse 63
D-6237 Liederbach(DE)

54

Verfahren zur Herstellung eines syndiotaktischen Polyolefins.

57

Durch Polymerisation oder Copolymerisation eines Olefins der Formel $R^a-CH=CH-R^b$ in Gegenwart eines Katalysators bestehend aus einem Metallocen der Formel I



(I)

EP 0 387 691 A1

und einem Aluminoxan erhält man ein syndiotaktisches Polyolefin in hoher Ausbeute. Dieses Polyolefin weist eine sehr hohe Syndiotaxie auf.

Bei niedriger Polymerisationstemperatur erhält man ein Polyolefin mit niedriger mittlerer Molmasse und enger Molmassenverteilung, bei hoher Polymerisationstemperatur ein Polymer mit hoher mittlerer Molmasse und breiter Molmassenverteilung.

Aus dem Polymeren hergestellten Formkörper zeichnen sich durch hohe Transparenz, Flexibilität, Reißfestigkeit und exzellenten Oberflächenglanz aus.

Verfahren zur Herstellung eines syndiotaktischen Polyolefins

Die Erfindung bezieht sich auf ein neues, großtechnisch einsetzbares Verfahren zur Herstellung eines syndiotaktischen Polyolefins.

Syndiotaktische Polyolefine, insbesondere syndiotaktisches Polypropylen, sind an sich bekannt. Es war bisher jedoch noch nicht möglich, derartige Polymeren bei technisch interessanten Polymerisationsbedingungen in ausreichender Ausbeute herzustellen. So ist bekannt, syndiotaktisches Polypropylen durch Polymerisation von Propylen bei -78°C in Gegenwart eines Katalysatorsystems bestehend aus VCl_4 , Anisol, Heptan und Diisobutylaluminiumchlorid herzustellen (vgl. B. Lotz et al., *Macromolecules* 21, (1988), 2375). Der syndiotaktische Index (= 76,9 %) und die Ausbeute (= 0,16 %) sind jedoch zu niedrig.

Weiterhin ist bekannt, daß mit Hilfe eines Katalysators bestehend aus Isopropylen(cyclopentadienyl)(1-fluorenyl)-zirkondichlorid oder Isopropylen(cyclopentadienyl)(1-fluorenyl)-hafniumdichlorid und einem Methylaluminoxan bei einer Temperatur von 25 bis 70°C ein syndiotaktisches Polypropylen mit enger Molmassenverteilung in deutlich verbesserter Ausbeute erhalten werden kann (vgl. J.A. Ewen et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988), 6255). Allerdings ist die mittels der Zirkonverbindung erzielbare Molmasse des Polymeren noch zu niedrig. Darüber hinaus sind die erzielbaren Syndiotaxien noch verbesserungsbedürftig.

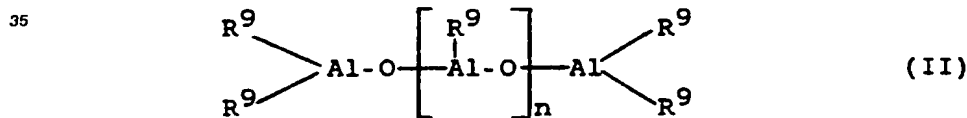
Zwar sind die engen Molmassenverteilungen für den Spritzguß und den Präzisions-spritzguß geeignet, für das Tiefziehen, Extrudieren, Hohlkörperblasformen, Plattengießen und das Herstellen von Folien wäre jedoch eine mittlere bis breite Molmassenverteilung vorteilhaft.

Es ist bekannt, daß die Polymerisation von Ethylen in Gegenwart von gleichzeitig zwei oder mehr Metallocenkatalysatoren Polyethylen mit breiter Molmassenverteilung liefern kann (vgl. EP 128 045). Wegen der Verwendung mehrerer Katalysatorsysteme hat das Polymer jedoch eine schlechte Homogenität. Darüber hinaus liefern die beschriebenen Katalysatoren bei der Polymerisation von 1-Olefinen nur ataktisches Polymer, welches industriell von nur untergeordnetem Interesse ist.

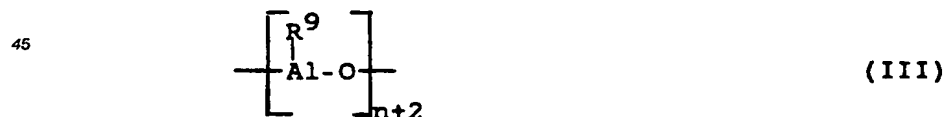
Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren zu finden, welches ein hoch syndiotaktisches Polyolefin mit sehr hoher Molmasse und breiter Molmassenverteilung liefert.

Es wurde gefunden, daß die Aufgabe gelöst werden kann, wenn ein spezieller Hafnocenkatalysator eingesetzt wird.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung eines syndiotaktischen Polyolefins durch Polymerisation oder Copolymerisation eines Olefins der Formel $\text{R}^a\text{CH}=\text{CHR}^b$, worin R^a und R^b gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 28 C-Atomen bedeuten, oder R^a und R^b mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden können, bei einer Temperatur von -60 bis 200°C , bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Metallocen als Übergangsmetallkomponente und einem Aluminoxan der Formel II

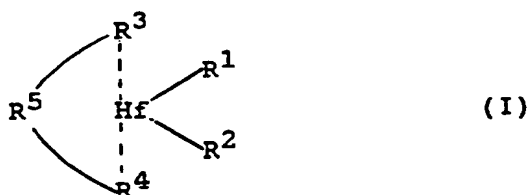


für den linearen Typ und/oder der Formel III



für den cyclischen Typ besteht, wobei in den Formeln II und III R^9 eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe oder eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe oder Benzyl bedeutet und n eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, dessen Übergangsmetallkomponente eine Verbindung der Formel I

5



10

ist, worin

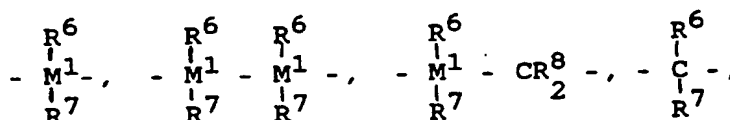
R¹ und R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe oder eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe bedeuten,

15

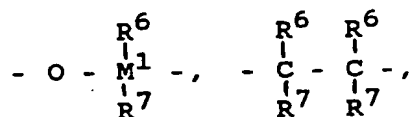
R³ und R⁴ verschieden sind und einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Hafnium eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten,

R⁵

20



25



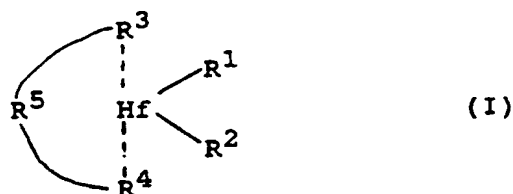
30

= BR⁶, = AlR⁶, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO₂, = NR⁶, = CO, = PR⁶ oder = P(O)R⁶ ist, wobei R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder R⁶ und R⁷ oder R⁶ und R⁸ jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und M¹ Silizium, Germanium oder Zinn ist.

Der für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendende Katalysator besteht aus einem Aluminoxan und einem Metallocen der Formel I

40

45



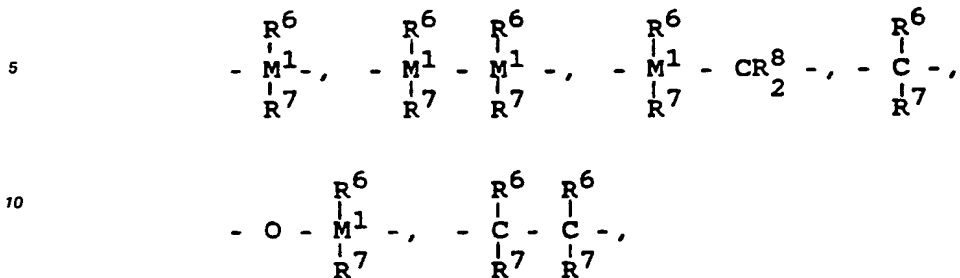
50

R¹ und R² sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Aryloxgruppe, eine C₂-C₁₀-, vorzugsweise C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₄₀-, vorzugsweise C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor.

55

R³ und R⁴ sind verschieden und bedeuten einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Hafnium eine Sandwichstruktur bilden kann. Bevorzugt sind R³ und R⁴ Fluorenyl und Cyclopentadienyl, wobei die Fluorenyl- oder Cyclopentadienyl-Grundkörper noch zusätzlich Substituenten tragen können.

R⁵ ist eine ein- oder mehrgliedrige Brücke, welche die Reste R³ und R⁴ verknüpft und bedeutet

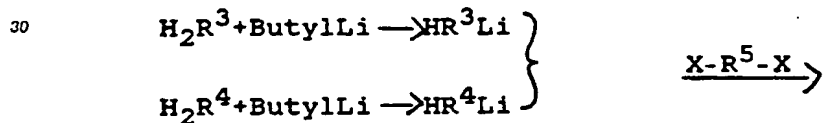


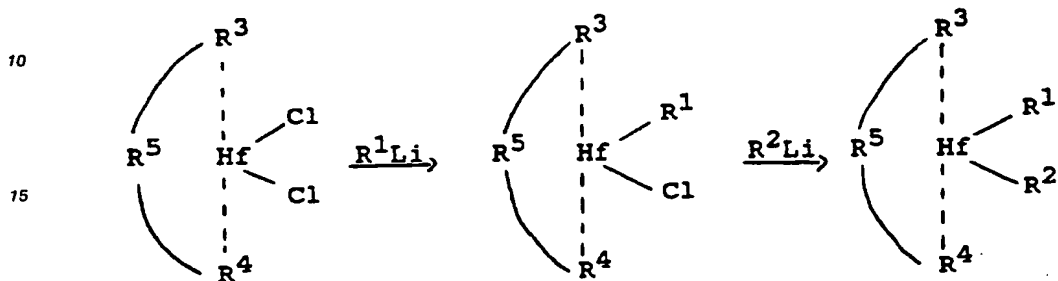
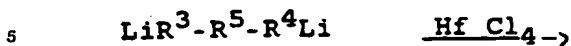
15 = BR⁶, = AlR⁶, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO₂, = NR⁶, = CO, = PR⁶ oder = P(O)R⁶, wobei R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkylgruppe, insbesondere Methylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, vorzugsweise CF₃-Gruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, vorzugsweise Pentafluorphenylgruppe, eine C₆-C₁₀-,
20 vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, eine C₂-C₁₀-, vorzugsweise C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-, vorzugsweise C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe bedeuten, oder R⁶ und R⁷ oder R⁶ und R⁸ bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.

25 M¹ ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium oder Germanium.

R⁵ ist vorzugsweise = CR⁶R⁷, = SiR⁶R⁷, = GeR⁶R⁷, -O-, -S-, = SO, = PR⁶ oder = P(O)R⁶.

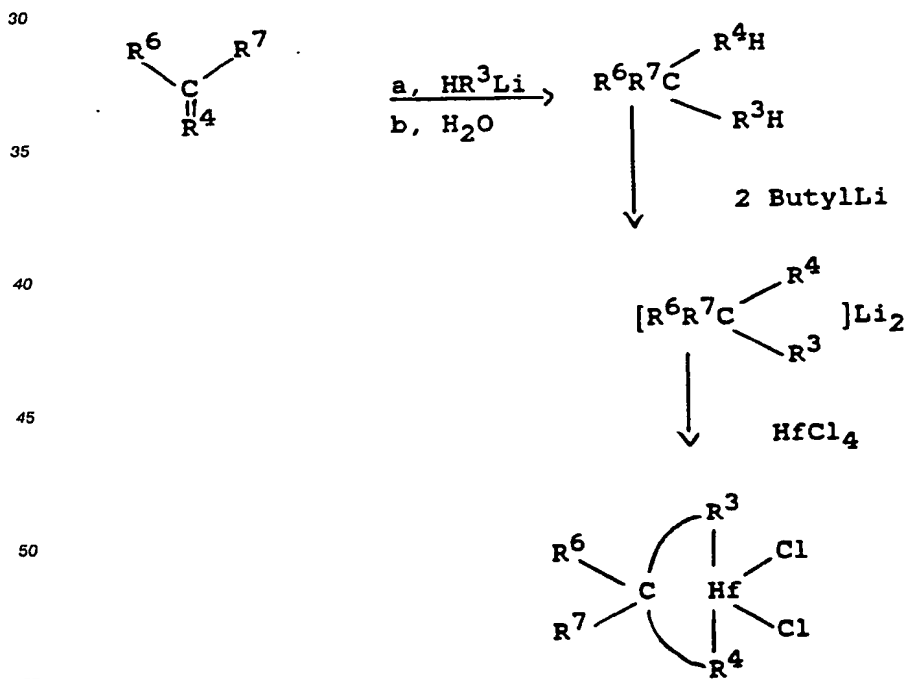
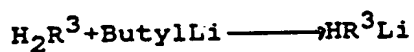
Die vorstehend beschriebenen Metallocene können nach folgendem allgemeinen Reaktionsschema hergestellt werden:

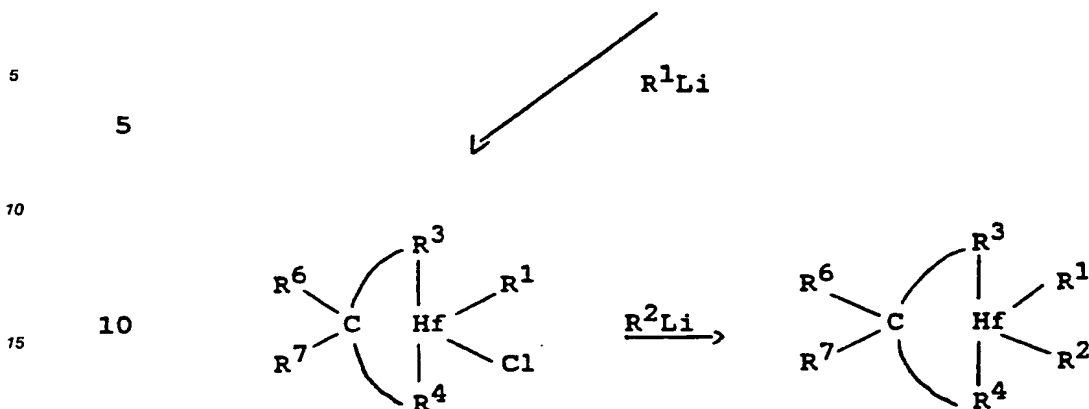




(X = Cl, Br, J, O-Tosyl)

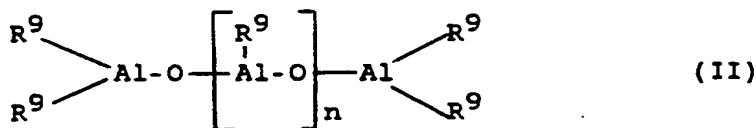
25 oder





Bevorzugt eingesetzte Metallocene sind (Arylalkyliden)(fluorenyl)(cyclopentadienyl)-hafniumdichlorid sowie (Diarylmethylen)(fluorenyl)(cyclopentadienyl)-hafniumdichlorid. Besonders bevorzugt sind dabei (Methylphenyl)methylen(fluorenyl)(cyclopentadienyl)-hafniumdichlorid sowie (Diphenylmethylen)(fluorenyl)(cyclopentadienyl)-hafniumdichlorid.

Der Cokatalysator ist ein Aluminoxan der Formel II



für den linearen Typ und/oder der Formel III



für den cyclischen Typ. In diesen Formeln bedeuten R⁹ eine C₁-C₆-Alkylgruppe, vorzugsweise Methyl, Ethyl oder Isobutyl, Butyl oder Neopentyl, oder eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, vorzugsweise Phenyl, oder Benzyl. Besonders bevorzugt ist Methyl. n ist eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 5 bis 40. Die exakte Struktur des Aluminoxans ist jedoch nicht bekannt.

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Art und Weise hergestellt werden.

Eine Möglichkeit ist die vorsichtige Zugabe von Wasser zu einer verdünnten Lösung eines Aluminiumtrialkyls, indem die Lösung des Aluminiumtrialkyls, vorzugsweise Aluminiumtrimethyl, und das Wasser jeweils in kleinen Portionen in eine vorgelegte größere Menge eines inerten Lösemittels eingetragen werden und zwischendurch das Ende der Gasentwicklung jeweils abgewartet wird.

Bei einem anderen Verfahren wird fein gepulvertes Kupfersulfatpentahydrat in Toluol aufgeschlämmt und in einem Glaskolben unter Inertgas bei etwa -20 °C mit soviel Aluminiumtrialkyl versetzt, daß für je 4 Al-Atome etwa 1 mol CuSO₄ · 5H₂O zur Verfügung steht. Nach langsamer Hydrolyse unter Alkan-Abspaltung wird die Reaktionsmischung 24 bis 48 Stunden bei Zimmertemperatur belassen, wobei gegebenenfalls gekühlt werden muß, damit die Temperatur nicht über 30 °C ansteigt. Anschließend wird das im Toluol gelöste Aluminoxan von dem Kupfersulfat abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingeeengt. Es wird angenommen, daß bei diesem Herstellungsverfahren die niedermolekularen Aluminoxane unter Abspaltung von Aluminiumtrialkyl zu höheren Oligomeren kondensieren.

Weiterhin erhält man Aluminoxane, wenn man bei einer Temperatur von -20 bis 100°C in einem inerten aliphatischen oder aromatischen Lösemittel, vorzugsweise Heptan oder Toluol, gelöstes Aluminiumtrialkyl, vorzugsweise Aluminiumtrimethyl, mit kristallwasserhaltigen Aluminiumsalzen, vorzugsweise Aluminiumsulfat, zur Reaktion bringt. Dabei beträgt das Volumenverhältnis zwischen Lösemittel und dem verwendeten Aluminiumalkyl 1:1 bis 50:1 - vorzugsweise 5:1 - und die Reaktionszeit, die durch Abspaltung des Alkans kontrolliert werden kann, 1 bis 200 Stunden - vorzugsweise 10 bis 40 Stunden.

Von den kristallwasserhaltigen Aluminiumsalzen werden insbesondere jene verwendet, die einen hohen Gehalt an Kristallwasser aufweisen. Besonders bevorzugt ist Aluminiumsulfat-Hydrat, vor allem die Verbindungen $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ mit dem besonders hohen Kristallwassergehalt von 16 bzw. 18 mol H_2O /mol $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Eine weitere Variante zur Herstellung von Aluminoxanen besteht darin, Aluminiumtrialkyl, vorzugsweise Aluminiumtrimethyl, in dem im Polymerisationskessel vorgelegten Suspensionsmittel, vorzugsweise im flüssigen Monomeren, in Heptan oder Toluol, zu lösen und dann die Aluminiumverbindung mit Wasser umzusetzen.

Neben den zuvor geschilderten Verfahren zur Herstellung von Aluminoxanen gibt es weitere, welche brauchbar sind. Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetztem Aluminiumtrialkyl, das in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam. Dieser Gehalt hat einen noch nicht genau geklärten Einfluß auf die katalytische Wirksamkeit, der je nach eingesetzter Metallocenverbindung verschieden ist.

Es ist möglich, das Metallocen vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion mit einem Aluminoxan der Formel (II) und/oder (III) vorzuaktivieren. Dadurch wird die Polymerisationsaktivität deutlich erhöht und die Kornmorphologie verbessert.

Die Voraktivierung der Übergangsmetallverbindung wird in Lösung vorgenommen. Bevorzugt wird dabei das Metallocen in einer Lösung des Aluminoxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerer Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff. Bevorzugt wird Toluol verwendet.

Die Konzentration des Aluminoxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösung. Das Metallocen kann in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise wird es jedoch in einer Menge von 10^{-4} - 1 mol pro mol Aluminoxan eingesetzt. Die Voraktivierungszeit beträgt 5 Minuten bis 60 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten. Man arbeitet bei einer Temperatur von -78 bis 100°C , vorzugsweise 0 bis 70°C .

Eine deutlich längere Voraktivierung ist möglich, sie wirkt sich normalerweise jedoch weder aktivitätssteigernd noch aktivitätsmindernd aus, kann jedoch zu Lagerzwecken durchaus sinnvoll sein.

Die Polymerisation wird in bekannter Weise in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig bei einer Temperatur von -60 bis 200°C , vorzugsweise -30 bis 100°C , insbesondere 0 bis 80°C , durchgeführt.

Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 100 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von 5 bis 60 bar. Monomere, deren Siedepunkt höher ist als die Polymerisationstemperatur, werden bevorzugt drucklos polymerisiert.

Dabei wird die Metallocenverbindung in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von 10^{-3} bis 10^{-7} , vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-6} mol Übergangsmetall pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminoxan wird in einer Konzentration von 10^{-5} bis 10^{-1} mol, vorzugsweise 10^{-5} bis 10^{-2} mol pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

Wenn die Polymerisation als Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wird ein für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchliches inertes Lösemittel verwendet. Beispielsweise arbeitet man in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff; als solcher sei beispielsweise Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan genannt.

Weiterhin kann eine Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfraktion benutzt werden. Brauchbar ist auch Toluol. Bevorzugt wird im flüssigen Monomeren polymerisiert.

Polymerisiert oder copolymerisiert werden Olefine der Formel $\text{R}^a\text{CH} = \text{CHR}^b$, worin R^a und R^b gleich oder verschieden sind, und ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 28 C-Atomen bedeuten, wobei R^a und R^b auch cyclisch verbunden sein können. Beispiele für solche Olefine sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Norbornen oder Norbornadien. Bevorzugt sind Propylen, 1-Buten und 4-Methyl-1-penten.

Die Molmasse des Polymerisats kann in bekannter Weise geregelt werden. Beispielsweise kann die Molmasse mit überschüssigem, in der Aluminoxanlösung vorhandenen Trialkylaluminium, bevorzugt Trime-

thylaluminium, geregelt werden. Vorzugsweise wird Wasserstoff verwendet.

Die Dauer der Polymerisation ist beliebig, da das erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

Bei längerer Polymerisationszeit steigt der hochmolekulare Anteil im Polymeren deutlich an. Zur Erzielung hoher mittlerer Molmassen empfiehlt sich daher eine längere Verweilzeit im Polymerisationssystem. Um hohe Molmassen zu erreichen, ist es von Vorteil, eine hohe Polymerisationstemperatur einzuhalten, da im erfindungsgemäß zu verwendenden Polymerisationssystem im Gegensatz zu bekannten Verfahren bei zunehmender Polymerisationstemperatur gleichzeitig auch eine höhere Molmasse gefunden wurde. Weiterhin wird bei höherer Polymerisationstemperatur gleichzeitig auch eine höhere Metallocenaktivität erzielt. Dadurch werden niedrigere Restaschegehalte im Polymeren erhalten.

Die Molmassenverteilung ist bei höherer Polymerisationstemperatur breit bis bimodal, bei niedrigerer Temperatur ist sie eng und monomodal.

Darüberhinaus weisen die erfindungsgemäß hergestellten Polymeren generell eine sehr hohe Syndiotaxie von über 90 % auf; darin übertrifft das erfindungsgemäße Verfahren die bekannten Verfahren deutlich.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern. Es bedeuten

VZ = Viskositätszahl in cm^3/g

M_w = Molmassengewichtsmittel in g/mol

M_n = Molmassenzahlenmittel in g/mol

M_w/M_n = Molmassenverteilung

Die Molmasse wurde durch Gelpermationschromatographie bestimmt.

SI = Syndiotaktischer Index, bestimmt durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie

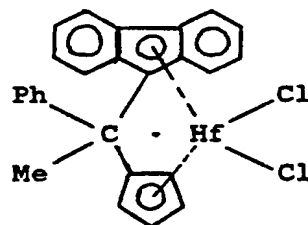
n_{syn} = mittlere syndiotaktische Blocklänge

$$\left(1 + \frac{2 r r}{m r}\right)$$

Alle nachfolgenden Arbeitsoperationen der Metallocensynthese wurden unter Schutzgasatmosphäre unter Verwendung absolutierter Lösemittel durchgeführt.

Beispiel 1

(Phenyl(methyl)methylen)(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)-hafniumdichlorid



Eine Lösung von 11,4 g (67,8 mmol) 6-Methyl-6-phenylfulven in 40 cm^3 THF wurde bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 67,8 mmol Lithiumfluoren in 50 cm^3 THF versetzt. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurden 60 cm^3 Wasser zugesetzt. Die dabei ausgefallene Substanz wurde abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhielt 19,1 g (84,2 %) 1-Cyclopentadienyl-1-(9-fluorenyl)-ethylbenzol (korrekte Elementaranalysen; 1 H-NMR-Spektrum).

10,0 g (19,9 mmol) der Verbindung wurden in 60 cm^3 THF gelöst und bei 0°C mit 26 cm^3 (65 mmol) einer 2,5 molaren Hexan-Lösung von n-Butyllithium versetzt. Nach 15 min Rühren wurde das Lösemittel im Vakuum abgezogen. Der verbleibende dunkelrote Rückstand wurde mehrmals mit Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 15,6 g des roten Dilithiosalzes als THF-Addukt erhalten, das ca 30 % THF enthält. Eine Suspension von 4,78 g (14,9 mmol) HfCl_4 in 70 cm^3 CH_2CH_2 wurde mit 14,9 mmol Dilithiosalz umgesetzt und aufgearbeitet. Die Kristallisation bei -35°C ergab 2,6 g (30 %) der Hafnocendichlorid-Verbindung als orange Kristalle.

Korrekte Elementaranalyse.

1 H-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl_3): 7,17 - 8,20 (m, 11 H, Flu-H, Ph-H), 6,87 (m, 1, Ph-H), 6,12 - 6,42

EP 0 387 691 A1

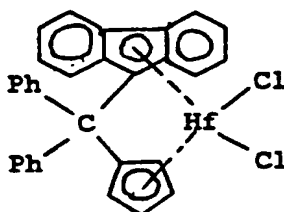
(m,3, Ph-H,CpH), 5,82, 5,67 (2xdd,2x1,Cp-H), 2,52 (s,3,CH₃).

Beispiel 2

5

Diphenylmethylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)-hafniumdichlorid

10



15

20 Eine Lösung von 5,10 g (30,7 mmol) Fluoren in 60 cm³ THF wurde bei Raumtemperatur mit 12,3 cm³ (30,7 mmol) einer 2,5 molaren Hexan-Lösung von n-Butyllithium langsam versetzt. Nach 40 min wurde die orange Lösung mit 7,07 g (30,7 mmol) Diphenylfulven versetzt und über Nacht gerührt. Die dunkelrote Lösung wurde mit 60 cm³ Wasser versetzt, wobei sich die Lösung gelb färbte, und ausgeethert. Die über MgSO₄ getrocknete Etherphase wurde eingeeengt und bei -35 °C der Kristallisation überlassen. Man erhielt 25 5,1 g (42 %) 1,1-Cyclopentadienyl-(9-fluorenyl)-diphenylmethan als beiges Pulver. 1,25 g (3,15 mmol) 1,1-Cyclopentadienyl-(9-fluorenyl)-diphenylmethan wurden analog Beispiel 1 mit 6,3 mmol Butyllithium umgesetzt. Das Dilithiosalz wurde analog Beispiel 1 mit 1,0 g (3,15 mmol) HfCl₄ umgesetzt. Die Filtration des orangenen Reaktionsansatzes über eine G4-Fritte und die Extraktion mit 100 cm³ Toluol ergab 0,70 g (34 %) 30 des Hafnocendichlorid-Komplexes als gelboranges Pulver. Korrekte Elementaranalyse. Das Massenspektrum zeigte M⁺ = 644.
1 H-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl₃): 6,85 - 8,25 (m,16,Flu-H,Ph-H), 6,37 (m,2,Ph-H), 6,31 (t,2,Cp-H), 5,75 (t,2,Cp-M).

35

Beispiel 3

Ein trockener 16 dm³-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und mit 10 dm³ flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 30 cm³ toluolische Methylaluminioxanlösung (entsprechend 40 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad des Methylaluminioxans n = 20) zugegeben und der Ansatz 15 min gerührt.

40

Parallel dazu wurden 53,0 mg (0,082 mmol) Diphenylmethylen(fluorenyl)(cyclopentadienyl)-hafniumdichlorid in 15 cm³ toluolischer Methylaluminioxanlösung (20 mmol Al) gelöst. Nach 15 min wurde die Lösung in den Reaktor gegeben und die Polymerisationstemperatur auf 60 °C eingestellt. Polymerisiert wurde 5 Stunden. Es wurden 3,20 kg Polypropylen, entsprechend einer Metallocenaktivität von 12,0 kg PP/g Metallocen x h, erhalten.

45

VZ = 1254 cm³/g; M_w = 2,34 · 10⁶, M_n = 580 000, M_w/M_n = 4,0, bimodale Molmassenverteilung; SI = 96,9 %, n_{syn} = 39, 4; MFI 230/5 ≤ 0,1 dg/min.

50

Beispiel 4

Es wurde analog zu Beispiel 3 verfahren, eingesetzt wurden jedoch 64,4 mg (0,10 mmol) Diphenylmethylen(fluorenyl)(cyclopentadienyl)-hafniumdichlorid, die Polymerisationstemperatur betrug 50 °C und die Polymerisationszeit 1 Stunde. 0,34 kg Polypropylen, entsprechend einer Metallocenaktivität von 5,3 kg PP/g Metallocen x h, wurden erhalten.

55

VZ = 978 cm³/g; M_w = 2,01 · 10⁶, M_n = 0,61 · 10⁶, M_w/M_n = 3,3, bimodale Molmassenverteilung; SI = 97,0 %, n_{syn} = 40,0 ; MFI 230/5 ≤ 0,1 dg/min.

Beispiel 5

Verfahren wurde analog zu Beispiel 3, eingesetzt wurde jedoch 126,4 mg (0,196 mmol) Diphenylmethylen(fluorenyl)(cyclopentadienyl)-hafniumdichlorid, die Polymerisationstemperatur betrug 30 ° C und die Polymerisationszeit 2 h. Es wurden 0,35 kg Polypropylen, entsprechend einer Metallocenaktivität von 1,4 kg PP/g Metallocen x h, erhalten.

VZ = 487 cm³/g; M_w = 672 500, M_n = 196 500, M_w/M_n = 3,4, monomodale Molmassenverteilung; SI = 97,5 %, n_{syn} = 48,0 ; MFI 230/5 = 0,1 dg/min.

Die Beispiele 3 bis 5 zeigen, daß zur Erzielung einer hohen Molmasse eine hohe Polymerisationstemperatur angewendet werden muß. Gleichzeitig ist bei höherer Polymerisationstemperatur die Polymerisationsaktivität des Metallocenkatalysatorsystems vorteilhaft höher.

Beispiel 6

Es wurde analog zu Beispiel 3 verfahren, eingesetzt wurden jedoch 66,6 mg (0,114 mmol) (Phenyl(methyl)methylen)fluorenyl)(cyclopentadienyl)-hafniumdichlorid. 1,89 kg Polypropylen, entsprechend einer Metallocenaktivität von 5,7 kg PP/g Metallocen x h, wurden erhalten. VZ = 603 cm³/g; M_w = 806 000, M_n = 175 000, M_w/M_n = 4,6, die Molmassenverteilung war bimodal; SI = 96,4 %, n_{syn} = 38,0; MFI 230/5 ≤ 0,1 dg/min.

Beispiel 7

Es wurde analog zu Beispiel 3 verfahren, eingesetzt wurden jedoch 63,9 mg (0,11 mmol) (Phenyl(methyl)methylen)(fluorenyl)(cyclopentadienyl)-hafniumdichlorid, die Polymerisationstemperatur betrug 50 ° C und die Polymerisationszeit 1 h.

Es wurden 0,17 kg Polypropylen, entsprechend einer Metallocenaktivität von 2,7 kg PP/g Metallocen x h erhalten.

VZ = 380 cm³/g; M_w = 434 000, M_n = 116 000, M_w/M_n = 3,7, die Molmassenverteilung war bimodal; SI = 96,1 %, n_{syn} = 37,0; MFI 230/5 = 0,24 dg/min.

Beispiel 8

Es wurde analog zu Beispiel 3 verfahren, eingesetzt wurden jedoch 110,3 mg (0,19 mmol) (Phenyl(methyl)methylen)(fluorenyl)(cyclopentadienyl)-hafniumdichlorid, die Polymerisationstemperatur betrug 40 ° C.

Es wurden 0,65 kg Polypropylen, entsprechend einer Metallocenaktivität von 1,2 kg PP/g Metallocen x h, erhalten.

VZ = 576 cm³/g; M_w = 837 500, M_n = 131 500, M_w/M_n = 6,4; die Molmassenverteilung war bimodal; SI = 97,1 %; n_{syn} = 40,0; MFI 230/5 < 0,1 dg/min.

Beispiel 9

Es wurde analog zu Beispiel 3 verfahren, eingesetzt wurden jedoch 151,1 mg (0,26 mmol) (Phenyl(methyl)methylen)(fluorenyl)(cyclopentadienyl)-hafniumdichlorid, die Polymerisationstemperatur betrug 30 ° C. Es wurden 0,35 kg Polypropylen, entsprechend einer Metallocenaktivität von 0,5 kg PP/g Metallocen x h, erhalten. VZ = 251 cm³/g; M_w = 280 500, M_n = 108 500, M_w/M_n = 2,6; die Molmassenverteilung war monomodal; SI = 97,5 %, n_{syn} = 49,4; MFI 230/5 = 1,1 dg/min.

Die Beispiele zeigen, daß zur Erzielung einer möglichst hohen Molmasse eine hohe Polymerisationstemperatur angewendet werden muß. Gleichzeitig ist bei höherer Polymerisationstemperatur die Aktivität des Metallocenkatalysators höher als bei niedrigerer Polymerisationstemperatur. Beispiel 8 zeigt, daß anstelle einer hohen Polymerisationstemperatur auch eine lange Polymerisationszeit zu einer hohen Molmasse führt.

Beispiel 10

Ein trockener 16 dm³-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und mit 1,6 Ndm³ (entsprechend 0,1 bar) Wasserstoff sowie mit 10 dm³ flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 30 cm³ toluolische Methylaluminiumoxanlösung (entsprechend 40 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad des Methylaluminiumoxans n=20) zugegeben und der Ansatz 15 min gerührt.

Parallel dazu wurden 55,7 mg (0,087 mmol) Diphenylmethylen(fluorenyl)(cyclopentadienyl)-hafniumdichlorid in 15 cm³ toluolischer Methylaluminiumoxanlösung (20 mmol Al) gelöst.

Nach 15 min wurde die Lösung in den Reaktor eindosiert und die Polymerisationstemperatur auf 60 °C eingestellt. Polymerisiert wurde 1 h. Es wurden 1,0 kg Polypropylen, entsprechend einer Metallocenaktivität von 18,0 kg PP/g Metallocen x h, erhalten.

VZ = 745 cm³/g; SI = 97,5 %; M_w = 978 000, M_n = 251 500, M_w/M_n = 3,9; MFI 230/5 = < 0,1 dg/min. Laut ¹³C-NMR weisen die Polymerketten keine ungesättigten Kettenenden auf.

15

Beispiel 11

Es wurde analog zu Beispiel 10 verfahren, eingesetzt wurden jedoch 48,7 mg (0,084 mmol) (Phenyl(methyl)methylen)(fluorenyl)(cyclopentadienyl)-hafniumdichlorid. Es wurden 1,91 kg Polypropylen, entsprechend einer Metallocenaktivität von 7,8 kg PP/g Metallocen x h, erhalten.

VZ = 492 cm³/g; M_w = 697 500; M_n = 131 000; M_w/M_n = 5,3, die Molmassenverteilung war bimodal; SI = 97,5 %; MFI 230/5 = 0,1 dg/min.

Laut ¹³C-NMR wiesen die Polymerketten keine ungesättigten Kettenenden auf.

25

Beispiel 12

Es wurde analog zu Beispiel 10 verfahren, eingesetzt wurden jedoch 40 N dm³ (entsprechend 2,5 bar) Wasserstoff und 60,7 mg (0,104 mmol) (Phenyl(methyl)methylen)(fluorenyl)(cyclopentadienyl)-hafniumdichlorid. Es wurden 2,47 kg Polypropylen, entsprechend einer Metallocenaktivität von 8,1 kg PP/g Metallocen x h, erhalten.

VZ = 215 cm³/g; M_w = 218500 M_n = 75500 M_w/M_n = 2,9; SI = 98,0 %; MFI 230/5 = 8,1 dg/min.

Laut ¹³C-NMR wiesen die Polymerketten keine ungesättigten Kettenenden auf.

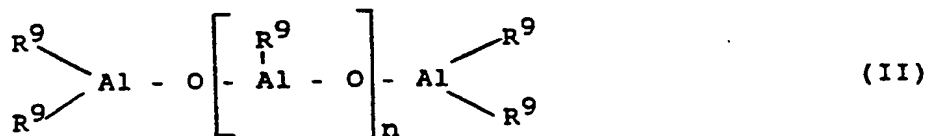
Die Beispiele 10 bis 12 belegen die Möglichkeit, die Molmasse mittels Wasserstoffzugabe in der Polymerisation zu regeln.

Ansprüche

40

1. Verfahren zur Herstellung eines syndiotaktischen Polyolefins durch Polymerisation oder Copolymerisation eines Olefins der Formel R^aCH=CHR^b, worin R^a und R^b gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 28 C-Atomen bedeuten, oder R^a und R^b mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden können, bei einer Temperatur von -60 bis 200 °C, bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Metallocen als Übergangsmetallkomponente und einem Aluminoxan der Formel II

45



50

für den linearen Typ und/oder der Formel (III)

55



5

für den cyclischen Typ besteht, wobei in den Formeln II und III R⁹ eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe oder Benzyl bedeutet und n eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, dessen Übergangsmetallkomponente eine Verbindung der Formel I

10



15

20

ist, worin

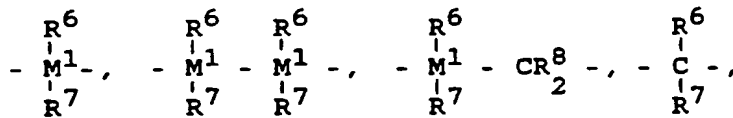
R¹ und R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe oder eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe bedeuten,

25

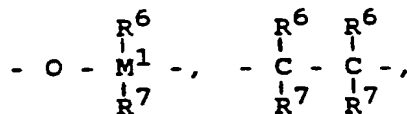
R³ und R⁴ verschieden sind und einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Hafnium eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten,

30

R⁵



35



40

= BR⁶, = AlR⁶, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO₂, = NR⁶, = CO, = PR⁶ oder = P(O)R⁶ ist, wobei R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder R⁶ und R⁷ oder R⁶ und R⁸ jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und M¹ Silizium, Germanium oder Zinn ist.

45

2. Verwendung des nach Anspruch 1 hergestellten syndiotaktischen Polyolefins zur Herstellung von Folien und Formkörpern durch Extrusion, Spritzguß, Blasformen oder Preßsintern.

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 10 4402

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,X	J. AM. CHEM. SOC., Band 110, 1988, Seiten 6255-6256, American Chemical Society; J.A. EWEN et al.: "Syndiospecific propylene polymerizations with group 4 metallocenes" * Ganze Artikel *	1	C 08 F 10/00 C 08 F 4/642
P,X	EP-A-0 351 392 (FINA TECHNOLOGY INC.) * Ansprüche *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 08 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 05-07-1990	Prüfer DE ROECK R.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P/90G)

EP0387691 A1

Process for preparing a syndiotactic polyolefin
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

Inventor(s): Winter, Andreas, Dr. ; Rohrmann, Jürgen, Dr. ; Antberg, Martin, Dr. ; Dolle, Volker, Dr. ; Spaleck, Walter, Dr.

Application No. EP90104402 A1 EP, **Filed** 19900308, **A1 Published** 19900919

Abstract: A syndiotactic polyolefin is obtained in high yield by polymerising or copolymerising an olefin of the formula $R_a-CH=CH-R_b$ in the presence of a catalyst comprising a metallocene of the formula I and an aluminoxane. This polyolefin has very high syndiotacticity. At a low polymerisation temperature, a polyolefin having a low mean molecular weight and a narrow molecular weight distribution is obtained, and at a high polymerisation temperature a polymer having a high mean molecular weight and a broad molecular weight distribution is obtained. Mouldings produced from the polymer have high transparency, flexibility and tear strength and excellent surface gloss.

Int'l Class: C08F01000; C08F004642

Priority: DE 3907964 19890311

Designated States: BE DE ES FR GB IT NL

Patents Cited:

EP0351392 (XP) [0]

Non-Patent Citations:

- J. AM. CHEM. SOC., Band 110, 1988, Seiten 6255-6256, American Chemical Society; J.A. EWEN et al.: "Syndiospecific propylene polymerizations with group 4 metallocenes"

Patents Citing This One (23):

- US5714427A1 19980203 Hoechst Aktiengesellschaft
Catalyst system comprising two zirconocenes and aluminoxane
- EP0563834A1 19931006 MITSUI TOATSU CHEMICALS, Inc.
Syndiotactic polypropylene wax, production process thereof, and heating roll fixing-type toner composition making use of the wax
- US6420579B1 20020716 Phillips Petroleum Company
Organometallic fluorenyl compounds, preparation, and use
- EP0563834B1 19951011 MITSUI TOATSU CHEMICALS, Inc.
Syndiotactic polypropylene wax, production process thereof, and heating roll fixing-type toner composition making use of the wax
- US6150481A1 20001121 Targor GmbH
Process for the preparation of polyolefins
- EP0433987A2 19910626 HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Process for preparing a syndiotactic propylene copolymer
- EP0433987B1 19960612 HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Process for preparing a syndiotactic propylene copolymer
- EP0426644A1 19910508 FINA RESEARCH S.A.
Syndiotactic homopolymers of olefins
- US5627245A1 19970506 Hoechst Aktiengesellschaft

US5700886A1 19971223 Hoechst Aktiengesellschaft
Process for the preparation of a syndiotactic propylene copolymer

US5696045A1 19971209 NotAvailable
Process for the preparation of polyolefins

EP0426645A1 19910508 FINA RESEARCH S.A.
Process for the preparation of polyolefins
Syndiotactic copolymers of propylene and olefins

EP0702030A1 19960320 HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Process for preparing olefin polymers with large molecular weight distribution

EP0426645B1 19960703 FINA RESEARCH S.A.
Process for producing syndiotactic copolymers of propylene and olefins

EP0702030B1 20010321 Basell Polyolefine GmbH
Process for preparing olefin polymers with large molecular weight distribution

DE19627662C2 20030821 China Petrochemical Corp.Research Institute of Petroleum Processing, Sinopec
{n/a}

US5350817A1 19940927 Hoechst AG
Process for the preparation of polyolefins having a broad molecular weight distribution

US5539066A1 19960723 Hoechst Aktiengesellschaft
Process for the preparation of syndiotactic polyolefins having a broad molecular weight distribution

WO9106582A1 19910516 FINA RESEARCH S.A.
SYNDIOTACTIC HOMOPOLYMERS OF OLEFINS

WO9106583A1 19910516 FINA RESEARCH S.A.
SYNDIOTACTIC COPOLYMERS OF PROPYLENE AND OLEFINS

EP0524624A2 19930127 PHILLIPS PETROLEUM COMPANY
Organometallic fluorenyl compounds, preparation, and use

EP0524624B1 20020515 PHILLIPS PETROLEUM COMPANY
Use of organometallic fluorenyl compounds.

US5587501A1 19961224 Hoechst Aktiengesellschaft
Process for the preparation of syndiotactic polyolefins having a broad molecular weight distribution